



Europäisches
Patentamt

European
Patent Office

Office européen
des brevets

EPO - DG 1

REC'D 23 JAN 2004 12

01. 2004

WIPO PCT

79

Bescheinigung

Certificate

Attestation

Die angehefteten Unterla-
gen stimmen mit der
ursprünglich eingereichten
Fassung der auf dem näch-
sten Blatt bezeichneten
europäischen Patentanmel-
dung überein.

The attached documents
are exact copies of the
European patent application
described on the following
page, as originally filed.

Les documents fixés à
cette attestation sont
conformes à la version
initialement déposée de
la demande de brevet
européen spécifiée à la
page suivante.

Patentanmeldung Nr. Patent application No. Demande de brevet n°

03405026.0

**PRIORITY
DOCUMENT**
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

Der Präsident des Europäischen Patentamts;
Im Auftrag

For the President of the European Patent Office

Le Président de l'Office européen des brevets
p.o.

R C van Dijk

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30	31	32	33	34	35	36	37	38	39	40	41	42	43	44	45	46	47	48	49	50	51	52	53	54	55	56	57	58	59	60	61	62	63	64	65	66	67	68	69	70	71	72	73	74	75	76	77	78	79	80	81	82	83	84	85	86	87	88	89	90	91	92	93	94	95	96	97	98	99	100	101	102	103	104	105	106	107	108	109	110	111	112	113	114	115	116	117	118	119	120	121	122	123	124	125	126	127	128	129	130	131	132	133	134	135	136	137	138	139	140	141	142	143	144	145	146	147	148	149	150	151	152	153	154	155	156	157	158	159	160	161	162	163	164	165	166	167	168	169	170	171	172	173	174	175	176	177	178	179	180	181	182	183	184	185	186	187	188	189	190	191	192	193	194	195	196	197	198	199	200	201	202	203	204	205	206	207	208	209	210	211	212	213	214	215	216	217	218	219	220	221	222	223	224	225	226	227	228	229	230	231	232	233	234	235	236	237	238	239	240	241	242	243	244	245	246	247	248	249	250	251	252	253	254	255	256	257	258	259	260	261	262	263	264	265	266	267	268	269	270	271	272	273	274	275	276	277	278	279	280	281	282	283	284	285	286	287	288	289	290	291	292	293	294	295	296	297	298	299	300	301	302	303	304	305	306	307	308	309	310	311	312	313	314	315	316	317	318	319	320	321	322	323	324	325	326	327	328	329	330	331	332	333	334	335	336	337	338	339	340	341	342	343	344	345	346	347	348	349	350	351	352	353	354	355	356	357	358	359	360	361	362	363	364	365	366	367	368	369	370	371	372	373	374	375	376	377	378	379	380	381	382	383	384	385	386	387	388	389	390	391	392	393	394	395	396	397	398	399	400	401	402	403	404	405	406	407	408	409	410	411	412	413	414	415	416	417	418	419	420	421	422	423	424	425	426	427	428	429	430	431	432	433	434	435	436	437	438	439	440	441	442	443	444	445	446	447	448	449	450	451	452	453	454	455	456	457	458	459	460	461	462	463	464	465	466	467	468	469	470	471	472	473	474	475	476	477	478	479	480	481	482	483	484	485	486	487	488	489	490	491	492	493	494	495	496	497	498	499	500	501	502	503	504	505	506	507	508	509	510	511	512	513	514	515	516	517	518	519	520	521	522	523	524	525	526	527	528	529	530	531	532	533	534	535	536	537	538	539	540	541	542	543	544	545	546	547	548	549	550	551	552	553	554	555	556	557	558	559	560	561	562	563	564	565	566	567	568	569	570	571	572	573	574	575	576	577	578	579	580	581	582	583	584	585	586	587	588	589	590	591	592	593	594	595	596	597	598	599	600	601	602	603	604	605	606	607	608	609	610	611	612	613	614	615	616	617	618	619	620	621	622	623	624	625	626	627	628	629	630	631	632	633	634	635	636	637	638	639	640	641	642	643	644	645	646	647	648	649	650	651	652	653	654	655	656	657	658	659	660	661	662	663	664	665	666	667	668	669	670	671	672	673	674	675	676	677	678	679	680	681	682	683	684	685	686	687	688	689	690	691	692	693	694	695	696	697	698	699	700	701	702	703	704	705	706	707	708	709	710	711	712	713	714	715	716	717	718	719	720	721	722	723	724	725	726	727	728	729	730	731	732	733	734	735	736	737	738	739	740	741	742	743	744	745	746	747	748	749	750	751	752	753	754	755	756	757	758	759	760	761	762	763	764	765	766	767	768	769	770	771	772	773	774	775	776	777	778	779	780	781	782	783	784	785	786	787	788	789	790	791	792	793	794	795	796	797	798	799	800	801	802	803	804	805	806	807	808	809	810	811	812	813	814	815	816	817	818	819	820	821	822	823	824	825	826	827	828	829	830	831	832	833	834	835	836	837	838	839	840	841	842	843	844	845	846	847	848	849	850	851	852	853	854	855	856	857	858	859	860	861	862	863	864	865	866	867	868	869	870	871	872	873	874	875	876	877	878	879	880	881	882	883	884	885	886	887	888	889	890	891	892	893	894	895	896	897	898	899	900	901	902	903	904	905	906	907	908	909	910	911	912	913	914	915	916	917	918	919	920	921	922	923	924	925	926	927	928	929	930	931	932	933	934	935	936	937	938	939	940	941	942	943	944	945	946	947	948	949	950	951	952	953	954	955	956	957	958	959	960	961	962	963	964	965	966	967	968	969	970	971	972	973	974	975	976	977	978	979	980	981	982	983	984	985	986	987	988	989	990	991	992	993	994	995	996	997	998	999	1000	1001	1002	1003	1004	1005	1006	1007	1008	1009	1010	1011	1012	1013	1014	1015	1016	1017	1018	1019	1020	1021	1022	1023	1024	1025	1026	1027	1028	1029	1030	1031	1032	1033	1034	1035	1036	1037	1038	1039	1040	1041	1042	1043	1044	1045	1046	1047	1048	1049	1050	1051	1052	1053	1054	1055	1056	1057	1058	1059	1060	1061	1062	1063	1064	1065	1066	1067	1068	1069	1070	1071	1072	1073	1074	1075	1076	1077	1078	1079	1080	1081	1082	1083	1084	1085	1086	1087	1088	1089	1090	1091	1092	1093	1094	1095	1096	1097	1098	1099	1100	1101	1102	1103	1104	1105	1106	1107	1108	1109	1110	1111	1112	1113	1114	1115	1116	1117	1118	1119	1120	1121	1122	1123	1124	1125	1126	1127	1128	1129	1130	1131	1132	1133	1134	1135	1136	1137	1138	1139	1140	1141	1142	1143	1144	1145	1146	1147	1148	1149	1150	1151	1152	1153	1154	1155	1156	1157	1158	1159	1160	1161	1162	1163	1164	1165	1166	1167	1168	1169	1170	1171	1172	1173	1174	1175	1176	1177	1178	1179	1180	1181	1182	1183	1184	1185	1186	1187	1188	1189	1190	1191	1192	1193	1194	1195	1196	1197	1198	1199	1200	1201	1202	1203	1204	1205	1206	1207	1208	1209	1210	1211	1212	1213	1214	1215	1216	1217	1218	1219	1220	1221	1222	1223	1224	1225	1226	1227	1228	1229	1230	1231	1232	1233	1234	1235	1236	1237	1238	1239	1240	1241	1242	1243	1244	1245	1246	1247	1248	1249	1250	1251	1252	1253	1254	1255	1256	1257	1258	1259	1260	1261	1262	1263	1264	1265	1266	1267	1268	1269	1270	1271	1272	1273	1274	1275	1276	1277	1278	1279	1280	1281	1282	1283	1284	1285	1286	1287	1288	1289	1290	1291	1292	1293	1294	1295	1296	1297	1298	1299	1300	1301	1302	1303	1304	1305	1306	1307	1308	1309	1310	1311	1312	1313	1314	1315	1316	1317	1318	1319	1320	1321	1322	1323	1324	1325	1326	1327	1328	1329	1330	1331	1332	1333	1334	1335	1336	1337	1338	1339	1340	1341	1342	1343	1344	1345	1346	1347	1348	1349	1350	1351	1352	1353	1354	1355	1356	1357	1358	1359	1360	1361	1362	1363	1364	1365	1366	1367	1368	1369	1370	1371	1372	1373	1374	1375	1376	1377	1378	1379	1380	1381	1382	1383	1384	1385	1386	1387	1388	1389	1390	1391	1392	1393	1394	1395	1396	1397	1398	1399	1400	1401	1402	1403	1404	1405	1406	1407	1408	1409	1410	1411	1412	1413	1414	1415	1416	1417	1418	1419	1420	1421	1422	1423	1424	1425	1426	1427	1428	1429	1430	1431	1432	1433	1434	1435	1436	1437	1438	1439	1440	1441	1442	1443	1444	1445	1446	1447	1448	1449	1450	1451	1452	1453	1454	1455	1456	1457	1458	1459	1460	1461	1462	1463	1464	1465	1466	1467	1468	1469	1470	1471	1472	1473	1474	1475	1476	1477	1478	1479	1480	1481	1482	1483	1484	1485	1486	1487	1488	1489	1490	1491	1492	1493	1494	1495	1496</
---	---	---	---	---	---	---	---	---	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	--------



Anmeldung Nr:
Application no.: 03405026.0
Demande no:

Anmeldetag:
Date of filing: 23.01.03
Date de dépôt:

Anmelder/Applicant(s)/Demandeur(s):

Ciba Specialty Chemicals Holding Inc.
Klybeckstrasse 141
4057 Basel
SUISSE

Bezeichnung der Erfindung/Title of the invention/Titre de l'invention:
(Falls die Bezeichnung der Erfindung nicht angegeben ist, siehe Beschreibung.
If no title is shown please refer to the description.
Si aucun titre n'est indiqué se referer à la description.)

Plättchenförmige Pigmente

In Anspruch genommene Priorität(en) / Priority(ies) claimed /Priorité(s)
revendiquée(s)
Staat/Tag/Aktenzeichen/State/Date/File no./Pays/Date/Numéro de dépôt:

Internationale Patentklassifikation/International Patent Classification/
Classification internationale des brevets:

C09C/

Am Anmeldetag benannte Vertragstaaten/Contracting states designated at date of
filing/Etats contractants désignées lors du dépôt:

AT BE BG CH CY CZ DE DK EE ES FI FR GB GR HU IE IT LU MC NL
PT SE SI SK TR LI



Plättchenförmige Pigmente

Die vorliegende Erfindung betrifft plättchenförmige Pigmente, umfassend (a) eine Schicht, die durch Kalzinieren einer Schicht, die SiO_2 mit $0,03 \leq z \leq 2,0$ und ein Metall umfasst, erhalten wird, ein Verfahren zu deren Herstellung und deren Verwendung in Farben, Textilien, Tintenstrahldruck, Kosmetika, Lacken, Kunststoffen, Druckfarben und in Glasuren für Keramiken und Gläser. Durch das vorstehend genannte Verfahren sind plättchenförmige Pigmente mit hoher Planparallolität und definierter Dicke im Bereich von ± 10 , bevorzugt ± 5 % der durchschnittlichen Dicke verfügbar.

Die Teilchen der plättchenförmigen Pigmente weisen im allgemeinen eine Länge von $2 \mu\text{m}$ bis 5 mm , Breite von $2 \mu\text{m}$ bis 2 mm und Dicke von 20 nm bis $1,5 \mu\text{m}$ sowie einem Verhältnis Länge zu Dicke von mindestens $2:1$, bevorzugt mindestens $6,5:1$, besonders bevorzugt $50:1$ bis $500:1$ auf, wobei die Teilchen zwei im wesentlichen parallele Flächen, deren Abstand die kürzeste Achse des Kernes ist, enthalten.

Die plättchenförmigen Teilchen können durch ein Verfahren hergestellt werden, umfassend

- a) das Aufdampfen einer Trennmittelschicht auf einen Träger,
- b) anschließend die gleichzeitige Vakuumverdampfung eines Metalls und von SiO_2 mit $0,03 \leq z \leq 2,0$ auf die Trennmittelschicht,
- c) Lösen des Trennmittels in einem Lösungsmittel,
- d) Abtrennen des Produkts vom Lösungsmittel und
- e) Kalzinieren des Produkts in einer nichtoxidiierenden Atmosphäre.

Des weiteren betrifft die vorliegende Erfindung auch die gemäß diesem Verfahren erhältlichen plättchenförmigen Teilchen.

Die neuen Pigmente sind insbesondere in Autolacken, Industrielacken, Kunststoffen, Druckfarben und kosmetischen Formulierungen einsetzbar.

Die Pigmentteilchen weisen bevorzugt Längen und Breiten von 5 bis $50 \mu\text{m}$, besonders bevorzugt 5 bis $25 \mu\text{m}$ sowie eine Dicke von 60 nm bis $1,0 \mu\text{m}$ auf.

„ SiO_2 “ mit $0,03 \leq z \leq 2,0$ bedeutet, dass das molare Verhältnis von Sauerstoff zu Silicium im Mittelwert von $0,03$ bis $2,0$ beträgt.

Die Dicke der Mischschicht hängt vom verwendeten Metall ab. Sie beträgt im Fall der Co-Sublimation von Aluminium und SiO_2 ($z = 0,03$ bis 2), sofern die Mischschicht aus Aluminium und SiO_2 den Kern eines Interferenzpigmentes bildet, auf den weitere Schichten aus Metalloxiden aufgefällt werden. Im allgemeinen 5 bis 100 nm, bevorzugt 30 bis 60 nm.

Vorzugsweise bildet die Schicht (a) den Kern des Pigments. Weitere Schichten können sich nur auf einer parallelen Fläche des Kerna befinden. Bevorzugt sind die weiteren Schichten jedoch symmetrisch um den Kern angeordnet. Plättchenförmige Pigmente, die nur aus einer Schicht, die durch Kalzinieren einer Schicht, die SiO_2 mit $0,03 \leq z \leq 2,0$ und ein Metall, insbesondere Aluminium, umfasst, erhalten wird, bestehen, eignen sich insbesondere als Substrat für Interferenzpigmente und bilden eine bevorzugte Ausführungsform (A) der vorliegenden Erfindung.

In einer bevorzugten Ausführungsform (B) umfasst das plättchenförmige Pigment;
 (b1) eine SiO_2 -Schicht,
 (a) eine Schicht, die durch Kalzinieren einer Schicht, die SiO_2 und ein Metall, insbesondere Aluminium, umfasst, erhalten wird, und
 (b2) eine SiO_2 -Schicht, wobei $0,03 \leq z \leq 2,0$ ist.

Die Dicke der SiO_2 -Schicht hängt von der gewünschten Farbe ab, beträgt aber im allgemeinen 10 bis 1000 nm. Eine Dicke grösser als 500 nm führt zu matten Farben.

Bevorzugte Interferenzpigmente, die auf den Ausführungsformen (A) oder (B) aufbauen, umfassen weiterhin, bevorzugt auf der gesamten Oberfläche des Pigments ein Metalloxid mit hoher Brechzahl, insbesondere TiO_2 oder Fe_2O_3 , und gegebenenfalls zusätzlich auf der Schicht des Metalloxids mit hoher Brechzahl ein Metalloxid, insbesondere SiO_2 , mit niedriger Brechzahl.

Folglich betrifft die vorliegende Erfindung auch plättchenförmige Pigmente, umfassend
 (c1) eine Schicht aus einem Metalloxid mit hoher Brechzahl, insbesondere TiO_2 oder Fe_2O_3 ,
 (b1) gegebenenfalls eine SiO_2 -Schicht,
 (a) eine Schicht, die durch Kalzinieren einer Schicht, die SiO_2 und ein Metall umfasst, erhalten wird,
 (b2) gegebenenfalls eine SiO_2 -Schicht, wobei $0,03 \leq z \leq 2,0$ ist, und

(c2) eine Schicht aus einem Metalloxid mit hoher Brechzahl, insbesondere TiO_2 oder Fe_2O_3 .

Die Eigenschaften, die sich mit den neuen Pigmenten, umfassend eine Schicht, die durch Kalzinieren einer Schicht, die SiO_2 und Aluminium umfasst, erhalten wird, erreichen lassen, können wie folgt zusammengefasst werden:

- verbesserte Substrateigenschaften
 - gleichmässige und exakt kontrollierbare Substratdicke,
 - glatte und gleichmässige Substratoberfläche,
 - transparentes Substrat ohne Körperfarbe,
- verbesserte Reflexion und Brechung von Licht,
 - verbesserte Farbstärke und Farbreinheit,
 - neue Effekte des Farbchangelings.

Weitere bevorzugte Interferenzpigmente, die auf den Ausführungsformen (A) oder (B) aufbauen, können mit einer oder mehreren Schichten aus Metall oder Metalllegierungen, wobei das Metall bzw. die Metalllegierung beispielsweise aus Chrom Nickel, Silber, Bismuth, Kupfer, Zinn oder Hastelloy (Ni-Basislegierungen) ausgewählt wird, oder mit einem Metallsulfid beschichtet sein, wobei es sich beispielsweise um Metallsulfide von Wolfram, Molybdän, Cer, Lanthan oder Seltenerdmetallen handelt.

Handelt es sich bei den weiteren Schichten um Schichten aus Metall bzw. Metalllegierungen kann die Dicke des Kerns abhängig vom verwendeten Metall und von der gewünschten Farbe zwischen 10 und 1000 nm liegen und ist vorzugsweise kleiner als 500 nm. Die weiteren Schichten können nasschemisch oder mittels PVD- oder CVD-Verfahren aufgebracht werden.

Unter einem Metalloxid mit niedriger Brechzahl wird ein Metalloxid mit einer Brechzahl von kleiner als etwa 1,65 verstanden. Unter einem Metalloxid mit hoher Brechzahl wird ein Metalloxid mit einer Brechzahl von grösser als etwa 1,65 verstanden.

Das Metalloxid mit hoher Brechzahl wird bevorzugt aus TiO_2 , ZrO_2 , Fe_2O_3 , Fe_3O_4 , Cr_2O_3 , ZnO oder einem Gemisch aus diesen Oxiden oder einem Eisentitanat, einem Eisenoxidhydrat, einem Titansuboxid oder einer Mischung bzw. Mischphase dieser Verbindungen, insbesondere Fe_2O_3 und TiO_2 ausgewählt.

Das Metalloxid mit niedriger Brechzahl wird bevorzugt aus SiO_2 , Al_2O_3 , AlOOH , B_2O_3 oder einer Mischung daraus ausgewählt, wobei gegebenenfalls Alkali- oder Erdalkalioxide als zusätzliche Bestandteile enthalten sein können,

- 5 Die bevorzugten Interferenzpigmente werden vorzugsweise nasschemisch erhalten, indem man das Trägermaterial in Wasser suspendiert und abwechselnd mit einem Metalloxidhydrat mit hoher Brechzahl und einem Metalloxidhydrat mit niedriger Brechzahl durch Zugabe und Hydrolyse der entsprechenden, wasserlöslichen Metallverbindungen beschichtet, wobei durch
10 notwendige pH-Wert eingestellt und konstant gehalten wird und anschließend das beschichtete Trägermaterial aus der wässrigen Suspension abgetrennt, getrocknet und gegebenenfalls kalziniert wird.

- 15 Interferenzpigmente, die auf den Ausführungsformen (A) oder (B) aufbauen und nasschemisch gegebenenfalls in der angegebenen Reihenfolge mit TiO_2 (Kern: SiO_2/Al ; Schicht: TiO_2), $(\text{SnO}_2)\text{TiO}_2$, Fe_2O_3 , $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{TiO}_2$ (Kern: SiO_2/Al ; Schicht: Mischschicht aus Fe_2O_3 und TiO_2), $\text{TiO}_2/\text{Fe}_2\text{O}_3$ (Kern SiO_2/Al ; erste Schicht: TiO_2 ; zweite Schicht: Fe_2O_3), TiO_2 /Berliner Blau, $\text{TiO}_2/\text{Cr}_2\text{O}_3$, $\text{TiO}_2/\text{FeTiO}_3$, $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$, $(\text{SnO}_2)\text{TiO}_2/\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$, $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2/\text{TiO}_2/\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ oder $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2/\text{Fe}_2\text{O}_3$ beschichtet sind, sind besonders bevorzugt.

- 20 Das TiO_2 kann gegebenenfalls mittels üblicher Verfahren reduziert werden:
US-B-4,948,631 (NH_3 , 750-850 °C), WO93/19131 (H_2 , > 900 °C) oder DE-A-19843014 (festes Reduktionsmittel, wie beispielsweise Silicium, > 600 °C).

- 25 Die Metalloxidschichten werden vorzugsweise naßchemisch aufgebracht, wobei die zur Herstellung von Perlglanzpigmenten entwickelten naßchemischen Beschichtungsverfahren angewendet werden können; derartige Verfahren sind z.B. in DE 14 67 468, DE 19 59 988, DE 20 09 566, DE 22 14 545, DE 22 15 191, DE 22 44 298, DE 23 13 331, DE 25 22 572, DE 31 37 808, DE 31 37 809, DE 31 51 943, DE 31 51 354, DE 31 51 355, DE 32 11 602, DE 32 35 017
30 oder auch in weiteren Patentdokumenten und sonstigen Publikationen beschrieben.

- 35 Zur Beschichtung werden die Substratpartikel in Wasser oder HCl suspendiert und mit einem oder mehreren hydrolysierbaren Metallsalzen bei einem für die Hydrolyse geeigneten pH-Wert versetzt, der so gewählt wird, daß die Metalloxide bzw. Metalloxidhydrate direkt auf den Partikeln niedergeschlagen werden, ohne daß es zu Nebenfällungen kommt. Der pH-Wert kann durch gleichzeitiges Zudosieren einer Base konstant gehalten werden. Anschließend werden die

Pigmente abgetrennt, gewaschen und getrocknet und gegebenenfalls geglüht, wobei die Glühtemperatur im Hinblick auf die jeweils vorliegende Beschichtung optimiert werden kann. Falls gewünscht können die Pigmente nach Aufbringen einzelner Beschichtungen abgetrennt, getrocknet und ggf. geglüht werden, um dann zur Auffällung der weiteren Schichten wieder resuspendiert zu werden. Weiterhin kann die Beschichtung auch in einem Wirbelbettreaktor durch Gasphasenbeschichtung erfolgen, wobei z.B. die in EP-A-0,045,851 und EP-A-0,108,235 zur Herstellung von Perlglanzpigmenten vorgeschlagenen Verfahren entsprechend angewendet werden können.

- 10 Bei mehrschichtigen Pigmenten wird die Interferenzfarbe durch die Verstärkung bestimmter Wellenlängen bestimmt und wenn mehrere Schichten in einem vielschichtigen Pigment gleiche optische Dicke besitzen, wird die Farbe des reflektierten Lichtes mit zunehmender Zahl der Schichten intensiver und satter. Darüber hinaus kann durch geeignete Wahl der Schichtdicken eine besonders starke Variation der Farbe in Abhängigkeit vom Betrachtungswinkel erreicht werden. Es bildet sich ein ausgeprägter Farbflop aus, der für die Pigmente gemäß der Erfindung erwünscht sein kann. Die Dicke der einzelnen Metalloxidschichten, unabhängig von ihrer Brechzahl beträgt deshalb 20 bis 500 nm, vorzugsweise 50 bis 300 nm.

- 20 Für das Aufbringen der Titandioxidschichten wird das im US-B-3,553,001 beschriebene Verfahren bevorzugt.

- Zu einer auf etwa 50-100 °C, insbesondere 70-80 °C erhitzten Suspension des zu beschichtenden Materials wird langsam eine wäßrige Titansalzlösung zugegeben, und es wird durch gleichzeitiges Zudosieren einer Base, wie z. B. wäßrige Ammoniaklösung oder wäßrige Alkalilauge, ein weitgehend konstanter pH-Wert von etwa 0,5-5, insbesondere etwa 1,5-2,5 eingehalten. Sobald die gewünschte Schichtdicke der TiO_2 -Fällung erreicht ist, wird die Zugabe der Titansalzlösung und der Base gestoppt. Dieses, auch als Titrationsverfahren bezeichnete Verfahren zeichnet sich dadurch aus, daß ein Überschuß an Titansalz vermieden wird. Das wird dadurch erreicht, daß man pro Zeiteinheit nur eine solche Menge der Hydrolyse zuführt, wie sie für eine gleichmäßige Beschichtung mit dem hydratisierten TiO_2 erforderlich ist und wie pro Zeiteinheit von der verfügbaren Oberfläche der zu beschichtenden Teilchen aufgenommen werden kann. Es entstehen deshalb keine hydratisierten Titandioxidteilchen, die nicht auf der zu beschichtenden Oberfläche niedergeschlagen sind. Nach diesem Verfahren wird die Anastas-Modifikation von TiO_2 erhalten. Die Rutil-Modifikation von TiO_2 kann erhalten werden, indem vor dem Abscheiden der TiO_2 -Schicht SnO_2 abgeschieden wird und das Pigment bei etwa 700 bis 900 °C kalziniert wird. Es besteht auch die Möglichkeit, durch Hydrolyse von TiCl_4 mit Salzsäure bei Temperaturen zwischen 0-60°C Nano- TiO_2 vom Rutil-

Typ mit Partikelgrößen zwischen 1-50 nm aufzufallen (Lit: R.J. Nussbaumer, W. Caseri, T. Tervoort and P. Smith, *Journal of Nanoparticle Research* 2002, 4, 319-323; Anpo et al. *J. Phys. Chem.* 1987, 91, 4305. Ebenso besteht die Möglichkeit durch Hydrolyse von $\text{Ti}(\text{O}i\text{Pr})_4$ (=Titanetetraisopropoxid) mit Wasser bei 0-50°C und nachfolgendes Abtrennen des gebildeten Isopropanols bei Temperaturen zwischen 50-100°C und leichtem Vakuum (p ca. 200 Torr) Nano- TiO_2 vom Anatas-Typ mit Partikelgrößen von 10-40 nm (Kristallitgröße: < 10 nm) aufzufallen (Lit: K.I. Gnanasekar et al. *Journal of Materials Research* 2002, 17(6), 1507-1512). Ebenso kann eine Lösung von Titansäure, hergestellt aus TiO_2 durch Hydrolyse mit Ammoniumhydroxid und nachfolgende Oxidation mit H_2O_2 zur wässrigen Lösung der Al/SiO_2 -Plättchen gegeben werden. Durch Erhitzen auf 100-250°C entstehen aus dieser Lösung spontan Nano- TiO_2 Partikel vom Anatas-Typ mit Partikelgrößen von ca. 10 nm (Lit: H. Ichinose, M. Terasaki and H. Katsuki, *Journal of the Ceramic Society of Japan, Int. Edition* 1996, 104(8), 715-718). Solche Lösungen und Dispersionen sind inzwischen auch kommerziell erhältlich (Kon Corporation, 91-115 Miyano Yamauchi, Kishimagun Saga-prefecture, Japan 849-2305). Die mit Oxiden von Titan, Zirkon und Eisen beladenen Al/SiO_2 -Plättchen können gemäss bekannten Verfahren mit organischen oder anorganischen Verbindungen nachbeschichtet werden.

Für das Aufbringen der Siliziumdioxidschichten kann folgendes Verfahren angewendet werden: Zu einer auf etwa 50-100 °C, insbesondere 70-80 °C erhitzten Suspension des zu beschichtenden Materials wird eine Natronwasserglaslösung zugesetzt. Durch gleichzeitige Zugabe von 10%iger Salzsäure wird der pH-Wert bei 4 bis 10, vorzugsweise bei 6,5 bis 8,5 konstant gehalten. Nach Zugabe der Wasserglaslösung wird noch 30 Minuten nachgerührt.

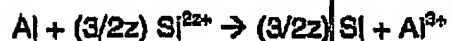
Es ist weiterhin möglich, das fertige Pigment einer Nachbeschichtung oder Nachbehandlung zu unterziehen, die die Licht-, Wetter- und chemische Stabilität weiter erhöht, oder die Handhabung des Pigments, insbesondere die Einarbeitung in unterschiedliche Medien, erleichtert. Als Nachbeschichtungen bzw. Nachbehandlungen kommen beispielsweise die in den DE 22 15 191, DE 31 51 354, DE 32 35 017 oder DE 33 34 598 beschriebenen Verfahren in Frage.

Des weiteren können Interferenzpigmente, die auf den Ausführungsformen (A) oder (B) aufbauen, eine dünne halbdurchlässige Metallschicht auf einer parallelen Fläche, vorzugsweise auf beiden parallelen Flächen aufweisen. Die Metallschicht weist typischerweise eine Dicke zwischen 5 und 25 nm und insbesondere zwischen 5 und 15 nm auf und besteht beispielsweise aus Al, Cr, Ag, Au, Cu oder auch anderen Metallen.

Das Kalzinieren der Pigmente umfasst das Kalzinieren der Pigmente in einer nichtoxidierenden Gasatmosphäre und gegebenenfalls in einer Sauerstoff-enthaltenden Atmosphäre. Das Kalzinieren der Pigmente in einer nichtoxidierenden Gasatmosphäre, wie z. B. Ar und/oder He, wobei Ar bevorzugt ist, erfolgt bei einer Temperatur von mehr als 600 °C, vorzugsweise im Bereich von 700 bis 1100 °C für mehr als 10 Minuten, bevorzugt für mehrere Stunden, gegebenenfalls unter vermindertem Druck, vorzugsweise kleiner als $0,9933 \cdot 10^5 \text{ N/m}^2$ (700 Torr). Das Kalzinieren kann nach der Beschichtung mit dem Metalloxid mit hoher Brechzahl erfolgen, wird jedoch vorzugsweise vor der Beschichtung mit dem Metalloxid mit hoher Brechzahl durchgeführt.

Das plättchenförmige Material kann in einer Vielzahl von unterscheidbaren und reproduzierbaren Varianten hergestellt werden durch Veränderung von nur zwei Prozessparametern: der Dicke der Vakuumbeschichtung der Mischschicht aus Metall und SiO_2 und des Anteils des in der Mischschicht eingebetteten Metalls.

Die Mischschicht und die Trennmittelschicht werden durch Aufdampfen aufgebracht, wobei das Metall dem SiO_2 durch gleichzeitige Verdampfung unter Vakuum beigemischt wird. Das Verhältnis von Metall, insbesondere Aluminium, zu SiO_2 ist im allgemeinen kleiner als 60 Gew.-%, vorzugsweise kleiner oder gleich 50 Gew.-%. Bei gleichzeitiger Verdampfung von Al und SiO_2 wird vorzugsweise das gesamte Aluminium durch Kalzinieren in Al^{3+} umgewandelt:



Die Herstellung ist besonders einfach, wenn die Mischschicht durch zwei Verdampfer erzeugt wird, deren Dampfstrahlen einander überlappen, so daß im Überlappungsbereich die Mischschicht hergestellt wird. Alternativ dazu kann die Verdampfung auch über einen einzigen Verdampfer erfolgen, der beide Komponenten gleichzeitig oder wechselnd verdampft.

Die Herstellung der Materialien erfolgt mittels Aufdampfverfahren, indem die zu verdampfenden Stoffe im Vakuum im Druckbereich von 1 bis 10^{-3} Pa erhitzt und verdampft werden. Die Dämpfe kondensieren auf den kalten Substratflächen zu den gewünschten dünnen Schichten. Die Verdampfung geschieht entweder in Behältern aus

Metall (Schiffchen aus Wolfram, Molybdän oder Tantalblech), die durch Stromdurchgang direkt beheizt werden, oder durch Beschuss mit Elektronenstrahlen.

Beim Sputterverfahren oder bei der Kathodenzerstäubung wird zwischen dem Träger und dem Beschichtungsmaterial, das in Form von Platten (Target) vorliegt, eine Gasentladung (Plasma) gezündet. Das Beschichtungsmaterial wird durch energiereiche Ionen aus dem Plasma, beispielsweise Argonionen, beschossen und dadurch abgetragen bzw. zerstäubt. Die Atome oder Moleküle des zerstäubten Beschichtungsmaterials werden auf dem Träger niedergeschlagen und bilden die gewünschte dünne Schicht.

Für das Sputterverfahren eignen sich besonders Metalle oder Legierungen. Diese können mit hohen Geschwindigkeiten, insbesondere im sogenannten DC-Magnetron-Verfahren, zerstäubt werden. Verbindungen, wie Oxide oder Suboxide oder Mischungen aus Oxiden können durch Einsatz des Hochfrequenz-Sputterns ebenfalls zerstäubt werden. Die chemische Zusammensetzung der Schichten wird durch die Zusammensetzung des Beschichtungsmaterials (Target) bestimmt. Sie kann aber auch durch Zusätze zum Gas, das das Plasma bildet, beeinflusst werden. Insbesondere werden Oxid- oder Nitridschichten durch Zusatz von Sauerstoff oder Stickstoff im Gasraum hergestellt (siehe beispielsweise US-A-5,440,446 und EP-A-0 733 919).

Als Verdampfer werden vorzugsweise widerstandsbeheizte, mit Elektronenstrahlen beheizte, induktiv beheizte oder mit einem Lichtbogen betriebene Verdampfer eingesetzt.

Zur Vereinfachung des Abtrennens sollte das Trägermaterial eine glatte oder eine strukturierte Oberfläche aufweisen. Als besonders gut geeignet für das Trägermaterial haben sich eine Polyimidfolie oder eine Folie aus Metall oder aus einer Kombination dieser Materialien herausgestellt. Es wird bevorzugt, wenn das Trägermaterial wie in US-B-6,270,840 beschrieben umlaufend als Band ausgebildet ist, so daß eine kontinuierliche Materialfertigung ermöglicht wird.

Das auf dem Träger kondensierte Trennmittel kann ein Lack, ein Polymer, wie ein beispielsweise in der US-B-6,398,999 beschriebenes (thermoplastisches) Polymer, wie Acryl- oder Styrolpolymere oder Gemische davon, ein in organischen Lösungsmitteln oder Wasser löslicher, im Vakuum verdampfbarer, organischer Stoff, wie Anthracen, Anthrachinon, Acetamidophenol, Acetylsalicylsäure, Camphersäureanhydrid, Benzimidazol, Benzol-1,2,4-tricarbonsäure, Biphenyl-2,2-dicarbonsäure, Bis(4-hydroxyphenyl)-sulfon, Dihy-

droxyanthrachinon, Hydantoin, 3-Hydroxybenzoesäure, 8-Hydroxychnolin-5-sulfonsäuremonohydrat, 4-Hydroxycumarin, 7-Hydroxycumarin, 3-Hydroxynaphthalin-2-carbonsäure, Isophthalsäure, 4,4-Methylen-bis-3-hydroxynaphthalin-2-carbonsäure, Naphthalin-1,8-dicarbonsäureanhydrid, Phthalimid und dessen Kaliumsalz, Phenolphthalein, Phenothiazin, Saacharin und seine Salzen, Tetraphenylmethan, Triphenylen, Triphenylmethanol oder eine Mischung aus mindestens zwei dieser Stoffe, sein. Bevorzugt ist das Trennmittel ein wasserlösliches, im Vakuum verdampfbares, anorganisches Salz (siehe beispielsweise DE 198 44 357), wie Natriumchlorid, Kaliumchlorid, Lithiumchlorid, Natriumfluorid, Kaliumfluorid, Lithiumfluorid, Calciumfluorid, Natriumaluminiumfluorid und Dinatriumtetraborat.

Im folgenden werden bevorzugte Ausführungsbeispiele der Erfindung näher erläutert.

Bei einem bevorzugten Ausführungsbeispiel des erfindungsgemäßen Verfahrens werden unter Vakuum, vorzugsweise im Druckbereich von 1 bis 10^{-3} Pa durch thermische Verdampfung nach dem PVD-Verfahren nacheinander aufgebracht:

- eine Trennmittelschicht und
- eine auf der Oberseite des Trennmittels angeordnete Mischschicht aus dem Metall mit einem frei wählbaren Anteil SiO_2 , welches durch gleichzeitige Verdampfung aus einer weiteren oder aus derselben Quelle eingebracht wird.

In dem erfindungsgemäßen Verfahren kann grundsätzlich jedes anorganische Metall verwendet werden, das beim Kalzinieren mit dem in der Mischschicht vorhandenen SiO_2 reagiert. Bevorzugt werden Nickel, Eisen, Kobalt, Silber, Chrom, Zirkon, Niob, Molybdän, Vanadium, Titan oder deren Legierungen, wie Chrom-Nickel, Eisen-Nickel, Eisen-Chrom und Nickel-Kobalt, besonders bevorzugt Aluminium verwendet. Die Verdampfung von Legierungen erfolgt zweckmäßig aus getrennten Quellen unter Einhaltung des benötigten Molverhältnisses.

Eine besonders bevorzugte Ausführungsform der vorliegenden Erfindung ist auf die Herstellung von SiO_2/Al -Plättchen $1,0 \leq y \leq 1,8$, insbesondere mit $1,4 \leq y \leq 1,8$ gerichtet:

Im einzelnen werden auf einen an den Verdampfern unter einem Vakuum von $<0,5$ Pa vorbeilaufenden Träger, der ein geschlossenes Metallband sein kann, nacheinander ein Salz, zum Beispiel NaCl , gefolgt von einer Schicht aus Siliziumsuboxid (SiO_y) und Aluminium aufgedampft. Die Mischschicht aus Siliziumsuboxid (SiO_y) und Aluminium, wird durch zwei Verdampfer, die mit jeweils einem der beiden Materialien beschickt sind,

erhalten, deren Dampfkegel sich überlappen, wobei das Metall in Anteilen zwischen 1 bis 50 Mol % der Mischschicht zugemischt wird. Die aufgedampften Dicken von Trennmittel, insbesondere Salz liegen bei etwa 20 bis 100 nm, bevorzugt bei 30 bis 60 nm, die der Mischschicht, je nach Einsatzzweck des Produktes bei 10 bis 1000 nm. Auf seinem

5 weiteren Weg läuft der bandförmige, zu einer Schleife geschlossene Träger durch dynamische Vakuumschleusen bekannter Bauart (vgl. US-B-6,270,840) in einen Bereich mit 1 bis 5×10^4 Pa, vorzugsweise 600 bis 10^3 Pa und insbesondere 10^3 bis 5×10^3 Pa Druck und taucht dort in ein Ablösebad ein. Dabei sollte die Temperatur des Lösungsmittels so gewählt werden, dass sein Dampfdruck im genannten Druckbereich liegt. Durch

10 mechanische Unterstützung lösen sich die Trennmittelschicht und die Produktschicht zerfällt zu Flocken, die nun als Suspension im Lösungsmittel vorliegen. In einer bevorzugten Ausführungsform wird als Trennmittel der Trennmittelschicht NaCl verwendet, wobei das NaCl in Wasser gelöst wird. Auf seinem weiteren Weg wird das Band getrocknet und von noch anhaftenden Verunreinigungen befreit. Es läuft durch eine zweite Gruppe von

15 dynamischen Vakuumschleusen zurück in den Bedampfungsraum, wo sich der Beschichtungsprozess mit Trennmittel und Mischschicht aus SiO_2 /Trennmittel wiederholt.

Die in beiden Fällen nun vorliegende Suspension aus Produktkörpern, Lösemittel und darin gelöstem Trennmittel wird nun nach bekannter Technik in einem weiteren Arbeitsgang getrennt. Hierzu wird der Produktkörper zuerst in der Flüssigkeit konzentriert und mehrmals mit

20 frischem Lösemittel gespült, um das gelöste Trennmittel auszuwaschen. Danach wird durch Filtrieren, Sedimentieren, Zentrifugieren, Dekantieren oder Eindampfen das Produkt, das als noch nasser Feststoff vorliegt, abgetrennt.

25 Gemäss einer weiteren bevorzugten Ausführungsbeispiel werden unter Vakuum, vorzugweise im Druckbereich von 1 bis 10^{-3} Pa durch thermische Verdampfung nach dem PVD-Verfahren nacheinander aufgebracht:

- eine Trennmittelschicht
- eine SiO_2 -Schicht auf der Oberseite des Trennmittels,
- 30 - eine auf der Oberseite der SiO_2 -Schicht angeordnete Mischschicht aus Aluminium mit einem frei wählbaren Anteil SiO_2 , welches durch gleichzeitige Verdampfung aus einer weiteren oder aus derselben Quelle eingebracht wird, und
- eine SiO_2 -Schicht auf der Oberseite der Mischschicht.

Die Dicke der SiO_2 -Schicht variiert in dieser Ausführungsform zwischen 10 und 1000 nm. Die bevorzugte Dicke hängt von der gewünschten Farbe ab. Eine Dicke der SiO_2 -Schicht grösser etwa 500 nm führt zu matten Farben.

- 5 Einen weiteren bevorzugten Gegenstand der vorliegenden Erfindung bilden die nach dem vorstehend beschriebenen Verfahren erhältlichen Teilchen mit dem folgenden Schichtaufbau: SiO_2 /(Mischschicht aus SiO_2 und Al)/ SiO_2 , die in einer nichtoxidativen Atmosphäre kalzinieren werden können. Das Kalzinieren dieser Plättchen erfolgt unter einer Schutzgasatmosphäre, wie Helium oder Argon, gegebenenfalls unter
- 10 vermindertem Druck ($\leq 0,93 \cdot 10^5 \text{ Pa}$) bei einer Temperatur von mehr als 600 °C, vorzugsweise im Bereich von 700 bis 1100 °C für mehr als 10 Minuten, bevorzugt für mehrere Stunden.

- Das Produkt kann nach dem Kalzinieren einer oxidativen Wärmebehandlung unterzogen werden. Hierzu stehen bekannte Verfahren zur Verfügung. Die planparallelen Körper werden
- 15 als Schüttgut oder in einem Fließbett bei einer Temperatur von mehr als 200°C, vorzugsweise von mehr als 400°C und insbesondere 500-1000°C, mit Luft oder einem anderen sauerstoffhaltigen Gas durchströmt. Das Produkt kann nun durch Mahlen, Windsichten etc. auf die gewünschte Teilchengröße gebracht werden und seiner weiteren
- 20 Verwendung zugeführt werden.

- Es ist möglich, in der Verdampfungszone die Verdampfer von Trennmittel und Produkt mehrfach hintereinander in Bandlaufrichtung anzuordnen. Dadurch entsteht bei geringem apparativen Mehraufwand eine Schichtenfolge von T + P + T + P, wobei T die
- 25 Trennmittelschicht und P die Produktschicht bedeuten,

Verdampft man bei technischen Vakua von einigen 10^{-2} Pa Si anstatt von SiO erhält man Siliciumoxide mit niedrigerem als äquimolaren Sauerstoffgehalt, das heisst SiO_x mit $0,03 \leq x \leq 0,95$, insbesondere $0,05 \leq x \leq 0,5$.

- 30 Die plättchenförmigen Al/ SiO_2 -Teilchen können beispielsweise als Substrat für Effektpigmente Verwendung finden. Die für Interferenzen notwendigen weiteren Schichten können gemäss üblichen für Effektpigmente mit Glimmer-, SiO_2 - bzw. Al_2O_3 -Kern bekannten Verfahren aufgebracht werden, die bereits vorstehend näher erläutert wurden.

Die erfindungsgemässen Pigmente zeichnen sich durch einen hohen Glanz und eine sehr gleichmässige Dicke aus, wodurch eine sehr hohe Farbreinheit und Farbstärke erreicht wird. Die erfindungsgemässen Pigmente sind für alle übliche Zwecke verwendbar, beispielsweise zur Färbung von Textilien, Polymeren in der Masse, Lacken (inklusive Effektlacke, auch für den Automobilbereich), Glasuren für Keramiken und Gläser und Druckfarben (inklusive Sicherheitsdruck), oder auch zum Beispiel für Anwendungen in der Kosmetik und im Tintenstrahldruck. Diese Anwendungen sind aus Handbüchern bekannt, zum Beispiel "Industrielle Organische Pigmente" (W. Herbst und K. Hunger, VCH Verlagsgesellschaft mbH, Weinheim/New York, 2., vollständig überarbeitete Auflage, 1995).

Handelt es sich bei den erfindungsgemässen Pigmenten um Interferenzpigmente (Effektpigmente), so können diese goniochromatisch sein und brillante, hochgesättigte (leuchtende) Farben ergeben. Sie eignen sich deshalb ganz besonders gut zur Kombination mit üblichen, transparenten Pigmenten, zum Beispiel mit organischen Pigmenten, wie beispielsweise Diketopyrrolopyrrolen, Chinacridonen, Dioxazinen, Perylenen, Isoindolinonen, usw. Das transparente Pigment kann dabei eine ähnliche Farbe wie das Effektpigment besitzen. Besonders interessante Kombinationseffekte ergeben sich aber in Analogie beispielsweise zu EP 388 932 oder EP 402 943, wenn die Farbe des transparenten Pigments und diejenige des Effektpigments komplementär sind.

Die erfindungsgemässen Pigmente können vorzüglich zum Pigmentieren von hochmolekularem organischem Material verwendet werden.

Das hochmolekulare organische Material, zur Pigmentierung dessen die erfindungsgemässen Pigmente oder Pigmentzusammensetzungen verwendet werden können, kann natürlicher oder künstlicher Herkunft sein. Hochmolekulare organische Materialien weisen üblicherweise Molekulargewichte von zirka 10^5 bis 10^6 g/mol oder noch mehr auf. Es kann sich zum Beispiel um Naturharze, trocknende Öle, Gummi oder Casein oder davon abgewandelte Naturstoffe, wie Chlorkautschuk, ölmodifizierte Alkydharze, Viscose, um Celluloseether oder Ester, wie Ethylcellulose, Celluloseacetat, Cellulosepropionat, Celluloseacetobutyrat oder Nitrocellulose handeln, insbesondere aber um vollsynthetische organische Polymere (Duroplaste und Thermoplaste), wie sie durch Polymerisation, Polykondensation oder Polyaddition erhalten werden. Aus der Klasse der Polymerisationsharze seien in erster Linie Polyolefine, wie Polyethylen, Polypropylen oder Polyisobutylen, ferner substituierte Polyolefine, wie Polymerisate aus Vinylchlorid, Vinylacetat, Styrol, Acrylnitril, Acrylsäure- oder Methacrylsäureester oder Butadien, sowie Copolymerisate der erwähnten Monomeren, wie insbesondere ABS oder EVA, genannt.

Aus der Reihe der Polyadditionsharze und Polykondensationsharze seien die Kondensationsprodukte von Formaldehyd mit Phenolen, die sogenannten Phenoplaste, und die Kondensationsprodukte von Formaldehyd mit Harnstoff, Thioharnstoff und Melamin, die sogenannten Aminoplaste, die als Lackharze verwendeten Polyester, und zwar sowohl gesättigte, wie zum Beispiel Alkydharze, als auch ungesättigte, wie beispielsweise Maleinatharze, ferner die linearen Polyester und Polyamide, Polyurethane oder Silikone genannt.

Die erwähnten hochmolekularen Verbindungen können einzeln oder in Gemischen, als plastische Massen oder Schmelzen vorliegen. Sie können auch in Form ihrer Monomeren oder im polymerisierten Zustand in gelöster Form als Filmbildner oder Bindemittel für Lacke oder Druckfarben vorliegen, wie zum Beispiel Leinölfirnis, Nitrocellulose, Alkydharze, Melaminharze und Harnstoff-Formaldehydharze oder Acrylharze.

Je nach Verwendungszweck erweist es sich als vorteilhaft, die erfindungsgemässen Effektpigmente oder Effektpigmentzusammensetzungen als Toner oder in Form von Präparaten zu verwenden. Je nach Konditionierverfahren oder Applikationszweck kann es von Vorteil sein, dem Effektpigment gewisse Mengen an texturverbessernden Mitteln vor oder nach dem Konditionierprozess zuzufügen, sofern diese keine negative Wirkung bei der Verwendung der Effektpigmente zur Färbung von hochmolekularen organischen Materialien, insbesondere Polyethylen, haben. Als solche kommen insbesondere Fettsäuren mit mindestens 18 C-Atomen, beispielsweise Stearin- oder Behensäure, oder deren Amide oder Metallsalze, insbesondere Mg-Salze, sowie Weichmacher, Wachse, Harzsäuren, wie Abietinsäure, Kolophoniumseife, Alkylphenole oder aliphatische Alkohole, wie Stearylalkohol oder aliphatische 1,2-Dihydroxyverbindungen mit 8 bis 22 C-Atomen, wie 1,2-Dodecandiol, ferner modifizierte Kolophoniummaleinatharze oder Fumarsäurekolophoniumharze in Betracht. Die texturverbessernden Mittel werden vorzugsweise in Mengen von 0,1 bis 30 Gew.-%, insbesondere 2 bis 15 Gew.-%, bezogen auf das Endprodukt, zugesetzt.

Die erfindungsgemässen Effektpigmente können in beliebiger färberisch wirksamer Menge dem zu pigmentierenden hochmolekularen organischen Material zugesetzt werden. Zweckmässig ist eine pigmentierte Stoffzusammensetzung, enthaltend ein hochmolekulares organisches Material und von 0,01 bis 80 Gew.-%, bevorzugt 0,1 bis 30 Gew.-%, bezogen auf das hochmolekulare organische Material, eines erfindungsgemässen Effektpigments. Vielfach können in der Praxis Konzentrationen von 1 bis 20 Gew.-%, insbesondere um zirka 10 Gew.-% verwendet werden.

Bei hohen Konzentrationen, zum Beispiel solchen über 30 Gew.-%, handelt es sich meist um Konzentrate („masterpatches“), welche als Farbmittel zur Erzeugung von Pigmentierungen mit niedrigerem Pigmentgehalt verwendet werden können. Die erfindungsgemässen

Pigmente weisen dabei eine ausserordentlich tiefe Viskosität in üblichen Formulierungen auf, so dass diese gut verarbeitbar bleiben.

Zur Pigmentierung von organischen Materialien können die erfindungsgemässen Effektpigmente einzeln gebraucht werden. Es ist aber ebenfalls möglich, zwecks Erzielung verschiedener Farbtöne oder Farbeffekte den hochmolekularen, organischen Stoffen neben den erfindungsgemässen Effektpigmenten andere farbgebende Bestandteile wie Weiss-, Bunt-, Schwarz- oder Effektpigmente in beliebigen Mengen zuzufügen. Werden Buntpigmente im Gemisch mit den erfindungsgemässen Effektpigmenten eingesetzt, so geschieht dies bevorzugt in einer Gesamtmenge von 0,1 bis 10 Gew.-%, bezogen auf das

hochmolekulare organische Material.

Bevorzugt werden die erfindungsgemässen Effektpigmente mit transparenten Buntpigmenten kombiniert, wobei die transparenten Buntpigmente sowohl im gleichen Medium wie die erfindungsgemässen Effektpigmente als auch in einem benachbarten Medium vorhanden sein können. Beispiel einer Anordnung, wo das Effektpigment und das Buntpigment mit Vorteil in benachbarten Medien vorliegen, ist eine mehrschichtige Effektlackierung (siehe beispielsweise US-A-5,871,827).

Die Pigmentierung der hochmolekularen, organischen Substanzen mit den erfindungsgemässen Pigmenten erfolgt beispielsweise derart, dass man ein solches Pigment, gegebenenfalls in Form eines Masterbatches, diesen Substraten unter Verwendung von Walzwerken, Misch- oder Mahlapparaten zumischt. Das pigmentierte Material wird hierauf nach an sich bekannten Verfahren wie Kalandrieren, Pressen, Strangpressen, Streichen, Giessen oder Spritzgiessen in die gewünschte endgültige Form gebracht. Alle in der Kunststoffindustrie üblichen Zusätze, wie beispielsweise Weichmacher, Füllstoffe oder Stabilisatoren, können in gebräuchlichen Mengen vor oder nach der Einverleibung des Pigments in die Polymeren eingearbeitet werden. Insbesondere ist es erwünscht, zur Herstellung von nicht starren Formlingen oder zur Verringerung ihrer Sprödigkeit den hochmolekularen Verbindungen vor der Verformung Weichmacher, zum Beispiel Ester der Phosphorsäure, Phthalsäure oder Sebacinsäure, einzuverleiben.

Zum Pigmentieren von Lacken und Druckfarben werden die hochmolekularen organischen Materialien und die erfindungsgemässen Effektpigmente, gegebenenfalls zusammen mit üblichen Zusatzstoffen wie beispielsweise Füllmitteln, anderen Pigmenten, Siccativen oder Weichmachern, gemeinsam in einem organischen Lösungsmittel oder Lösungsmittelgemisch fein dispergiert bzw. gelöst. Man kann dabei so verfahren, dass man die einzelnen Komponenten für sich oder auch mehrere gemeinsam dispergiert bzw. löst, und erst hierauf alle Komponenten zusammenbringt.

Bei der Dispergierung eines erfindungsgemässen Effektpigments in das zu pigmentierende hochmolekulare organische Material, sowie bei der Verarbeitung einer erfindungsgemässen Pigmentzusammensetzung, werden bevorzugt Bedingungen eingehalten, unter welchen nur relativ schwache Scherkräfte auftreten, so dass das Effektpigment nicht in kleinere Bruchstücke zerteilt wird.

Die erhaltenen Färbungen, beispielsweise in Kunststoffen, Lacken oder Druckfarben, bevorzugt in Lacken oder Druckfarben, besonders bevorzugt in Lacken, zeichnen sich durch vorzügliche Eigenschaften aus, insbesondere durch ausgesprochen hohe Sättigung, ausgezeichnete Echtheiten und hohe Goniochromatizität.

- 10 Handelt es sich beim zu pigmentierenden hochmolekularen Material um einen Lack, so handelt es sich insbesondere um einen Speziallack, ganz besonders bevorzugt um einen Automobillack.

Die erfindungsgemässen Effektpigmente eignen sich auch zum Schminken der Lippen oder der Haut und zum Färben der Haare oder der Nägel.

- 15 Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist somit ein kosmetisches Präparat oder Zubereitung, enthaltend von 0,0001 bis 90 Gew.-% eines erfindungsgemässen Pigments, insbesondere Effektpigments, und von 10 bis 99,9999 % eines kosmetisch geeigneten Trägermaterials, bezogen auf das Gesamtgewicht des kosmetischen Präparates oder der Zubereitung.

- 20 Bei diesen kosmetischen Präparaten oder Zubereitungen handelt es sich beispielsweise um Lippenstifte, Wangenschminke, Make up-Grundlagen, Nagellacke und Haarshampoos. Die erfindungsgemässen Pigmente können einzeln oder auch als Mischungen eingesetzt werden. Es ist ausserdem auch möglich, erfindungsgemässe Pigmente zusammen mit anderen Pigmenten und/oder Farbstoffen, zum Beispiel in Kombinationen wie oben beschrieben oder wie in kosmetischen Präparaten bekannt, einzusetzen.

Vorzugsweise enthalten die erfindungsgemässen kosmetischen Präparate und Zubereitungen das erfindungsgemässe Pigment in einer Menge zwischen 0,005 und 50 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des Präparates.

Als Trägermaterialien für die erfindungsgemässen kosmetischen Präparate und

- 30 Zubereitungen kommen die üblichen in derartigen Mitteln verwendeten Materialien in Frage. Die erfindungsgemässen kosmetischen Präparate und Zubereitungen können zum Beispiel in Form von Stiften, Salben, Cremes, Emulsionen, Suspensionen, Dispersionen, Pulvern oder Lösungen vorliegen. Es handelt sich beispielsweise um Lippenstifte, Mascara-Präparate, Wangenschminken, Lidschatten, Make up-Grundlagen, Eyeliners, Pulver oder Nagellacke.

- 35 Wenn die Präparate in Form von Stiften, zum Beispiel Lippenstiften, Lidschatten, Wangenschminken oder Make up-Grundlagen vorliegen, so bestehen diese Präparate zu einem

erheblichen Teil aus Fettkörpern, die aus einem oder mehreren Wachsen bestehen können, beispielsweise Ozokerit, Lanolin, Lanolinalkohol, hydriertes Lanolin, acetyliertes Lanolin, Lanolinwachs, Bienenwachs, Candellilawachs, mikrokristallines Wachs, Carnaubawachs, Cetylalkohol, Stearylalkohol, Kakaobutter, Lanolinfettsäuren, Petrolatum, Vaseline, bei 25°C

5 feste Mono-, Di- oder Triglyceride oder -Fettsäureester, Silikonwachse, wie Methyltetradecan-oxypolysiloxan und Poly(dimethylsiloxyl)stearyloxysiloxan, Stearinsäuremonoethanolamin, Colophan und Derivate davon, wie Glykolabietate und Glycerinabietate, bei 25°C feste hydrierte Öle, Zuckerglyceride und Oleate, Myristate, Lanolate, Stearate und Dihydroxystearate von Calcium, Magnesium, Zirkonium und Aluminium.

- 10 Der Fettkörper kann auch aus einer Mischung aus mindestens einem Wachs und mindestens einem Öl bestehen, wobei in diesem Falle zum Beispiel die folgenden Öle in Betracht kommen: Paraffinöl, Purcellinöl, Perhydrosqualen, Süßmandelöl, Avocadoöl, Calophyllumöl, Rizinusöl, Sesamöl, Jojobaöl, Mineralöle mit einem Siedepunkt zwischen zirka 310 und 410°C, Silikonöle, wie Dimethylpolysiloxan, Linolalkohol, Linolenalkohol,
- 15 Oleylalkohol, Getreidekeimöle, wie Weizenkeimöl, Isopropylalanolat, Isopropylpalmitat, Isopropylmyristat, Butylmyristat, Cetylmyristat, Hexadecylstearat, Butylstearat, Decyloleat, Acetylglyceride, Octanoate und Decanoate von Alkoholen und Polyalkoholen, zum Beispiel von Glykol und Glycerin, Rizinoate von Alkoholen und Polyalkoholen, zum Beispiel von Cetylalkohol, Isostearylalkohol, Isocetylalanolat, Isopropyladipat, Hexyllaurat und
- 20 Octyldodecanol.

Die Fettkörper in diesen Präparaten in Form von Stiften können allgemein bis zu 99,91 Gew.-% des Gesamtgewichtes des Präparats ausmachen.

Die erfindungsgemässen kosmetischen Präparate und Zubereitungen können zusätzlich weitere Bestandteile enthalten, wie zum Beispiel Glykole, Polyethylenglykole,

25 Polypropylenglykole, Monoalkanolamide, ungefärbte polymere, anorganische oder organische Füllstoffe, Konservierungsmittel, UV-Filter oder andere in der Kosmetik übliche Hilfsstoffe und Additive,

- Es handelt sich beispielsweise um ein natürliches oder ein synthetisches oder ein partialsynthetisches Di- oder Triglycerid, ein Mineralöl, ein Silikonöl, ein Wachs, einen
- 30 Fettalkohol, einen Guerbet-Alkohol oder dessen Ester, einen lipophilen funktionellen kosmetischen Wirkstoff einschliesslich Sonnenschutzfilter oder eine Mischung dieser Stoffe. Ein für die Hautkosmetik geeigneter lipophiler funktioneller kosmetischer Wirkstoff, eine Wirkstoffzusammensetzung oder ein Wirkstoffextrakt ist ein Inhaltsstoff oder ein Gemisch von Inhaltsstoffen, welches für die dermale oder topische Verabreichung zugelassen ist.

- 35 Beispielhaft seien aufgeführt:

- Wirkstoffe, die eine reinigende Wirkung an der Hautoberfläche und den Haaren bewirken. Hierzu zählen alle Substanzen, die der Hautreinigung dienen, wie Öle, Seifen, Syndets und feste Stoffe;

5 - Wirkstoffe mit deodorierender und schweißhemmender Wirkung: hierzu zählen Antiperspirantien auf Basis von Aluminium- oder Zinksalzen. Deodorantien, die bakterizide, bzw. bakterio statische deodorierende Substanzen, wie zum Beispiel Triclosan, Hexachlorophen, Alkohole und kationaktive Substanzen enthalten, wie zum Beispiel quaternäre Ammoniumsalze und Geruchsabsorber, wie zum Beispiel "Grillocin (Kombination von Zinkrizinoleat und verschiedenen Zusätzen) oder Triethylzitat, gegebenfalls in Kombination mit einem Antioxidans, wie zum Beispiel Butylhydroxytoluol) oder Ionenaustauschharze;

10 - Wirkstoffe, die einen Schutz gegen Sonnenlicht bieten (UV-Filter): geeignete Wirkstoffe sind Filtersubstanzen ("sunscreens"), die UV-Strahlung aus dem Sonnenlicht absorbieren und in Wärme umwandeln können. Je nach der gewünschten Wirkung sind folgende Lichtschutzmittel bevorzugt: Lichtschutzmittel, die selektiv Sonnenbrand erzeugende energiereiche UV-Strahlung im Bereich von zirka 280 bis 315 nm absorbieren (UV-B-Absorber) und den längerwelligen Bereich von zum Beispiel 315 bis 400 nm (UV-A-Bereich) transmittieren, sowie Lichtschutzmittel, welche nur die längerwellige Strahlung des UV-A-Bereichs von 315 bis 400 nm absorbieren (UV-A-Absorber).

20 Geeignete Lichtschutzmittel sind zum Beispiel organische UV-Absorber aus der Klasse der p-Aminobenzoessäurederivate, Salicylsäurederivate, Benzophenonderivate, Dibenzoylmethanderivate, Diphenylacrylatderivate, Benzofuranderivate, polymere UV-Absorber, enthaltend eine oder mehrere silicium-organische Reste, Zimtsäurederivate, Campherderivate, Trianilino-s-triazinderivate, Phenylbenzimidazolsulfonsäure und deren Salze, Menthyl-Anthranilate, Benzotriazolderivate, und/oder ein anorganisches Mikropigment ausgewählt aus mit Aluminiumoxid oder Siliciumdioxid umhülltem TiO_2 , Zinkoxid oder Glimmer.

25 - Wirkstoffe gegen Insekten ("repellents") sind Mittel, die verhindern sollen, dass Insekten die Haut berühren und dort aktiv werden. Sie vertreiben die Tiere und verdampfen langsam. Am häufigsten verwendeter Repellent ist Dethyltolulamid (DEET). Weitere gebräuchliche Repellentien sind beispielweise in "Pflegekosmetik" (W. Raab und U. Kindl, Gustav-Fischer-Verlag Stuttgart/New York 1991) auf Seite 161 zu finden.

30 - Wirkstoffe zum Schutz gegen chemische und mechanische Einwirkungen: dazu gehören alle Stoffe, die eine Barriere zwischen der Haut und der äusseren Noxe bilden, wie zum Beispiel Paraffinöle, Silikonöle, Pflanzenöle, PCL-Produkte und Lanolin zum Schutz

gegen wässrige Lösungen, Filmbildner, wie Natriumalginat, Triethanolaminalginat, Polyacrylate, Polyvinylalkohol oder Zelluloseether gegen die Einwirkung organischer Lösungsmittel, oder Substanzen auf der Grundlage von Mineralölen, Pflanzenölen oder Silikonölen als "Schmiermittel" gegen starke mechanische Beanspruchungen der Haut;

- 5 - Feuchthaltesubstanzen: als Feuchthalteregulatoren ("moisturizer") finden zum Beispiel folgende Stoffe Verwendung: Natriumlactat, Harnstoff, Alkohole, Sorbit, Glycerin, Propylenglykol, Kollagen, Elastin oder Hyaluronsäure;
- Wirkstoffe mit keratoplastischem Effekt: Benzoylperoxid, Retinsäure, kolloidaler Schwefel und Resorcin;
- 10 - Antimikrobielle Mittel, wie zum Beispiel Triclosan oder quaternäre Ammoniumverbindungen;
- Dermal applizierbare ölige oder öllösliche Vitamine oder Vitaminderivate: zum Beispiel Vitamin A (Retinol in Form der freien Säure oder ihrer Derivate), Panthenol, Pantothenensäure, Folsäure, und Kombinationen davon, Vitamin E (Tocopherol), F; essentielle Fettsäuren; oder Niacinamid (Nicotinsäureamid);
- 15 - Placentaextrakte auf Vitaminbasis: Wirkstoffzusammensetzungen vor allem mit Vitamin A, C, E, B₁, B₂, B₆, B₁₂, Folsäure und Biotin, Aminosäuren und Fermenten sowie Verbindungen der Spurenelemente Magnesium, Silicium, Phosphor, Calcium, Mangan, Eisen oder Kupfer;
- 20 - Skin Repair Komplexe: erhältlich aus inaktivierten und desintegrierten Kulturen von Bakterien der Bifidusgruppe;
- Pflanzen und Pflanzenextrakte; wie zum Beispiel Arnika, Aloe, Bartflechte, Efeu, Brennnessel, Ginseng, Henna, Kamille, Ringelblume, Rosmarin, Salbei, Schachtelhalm oder Thymian;
- 25 - Tierische Extrakte; wie zum Beispiel Gelée royale, Propolis, Proteine oder Thymusextrakte;
- dermal applizierbare kosmetische Öle: Neutralöle vom Typ Miglyol 812, Aprikosenkernöl, Avocadoöl, Babassuöl, Baumwollsaamenöl, Borretschöl, Distelöl, Erdnussöl, Gamma-Oryzanol, Hagebuttenkernöl, Hanföl, Haselnussöl, Johannisbeersamenöl, Jojobaöl,
- 30 - Kirschkernöl, Lachsöl, Leinöl, Maiskeimöl, Makadamianussöl, Mandelöl, Nachtkerzenöl, Nerzöl, Olivenöl, Pekannussöl, Pfirsichkernöl, Pistazienkernöl, Rapsöl, Reiskeimöl, Rizinusöl, Safloröl, Sesamöl, Sojaöl, Sonnenblumennöl, Teebaumöl, Traubenkernöl oder Weizenkeimöl.

Die Präparate in Form von Stiften sind vorzugsweise wasserfrei, können jedoch in bestimmten Fällen eine gewisse Menge Wasser enthalten, die im allgemeinen jedoch 40 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des kosmetischen Präparates, nicht übersteigt.

Wenn die erfindungsgemässen kosmetischen Präparate und Zubereitungen in Form von halbfesten Produkten, d.h. als Salben oder Cremes, vorliegen, können sie ebenfalls wasserfrei oder wässrig sein. Es handelt sich beispielsweise um Mascaras, Eyeliner, Make up-Grundlagen, Wangenschminken, Lidschatten oder Mittel zur Behandlung von Augen-

5

ringen. Wenn diese Salben oder Cremes andersseits wässrig sind, handelt es sich insbesondere um Emulsionen des Wasser-in-Öl-Typs oder des Öl-in-Wasser-Typs, die abgesehen von dem Pigment 1 bis 98,8 Gew.-% der Fettphase, 1 bis 98,8 Gew.-% der wässrigen Phase und 0,2 bis 30 Gew.-% eines Emulgiermittels enthalten.

10

Auch diese Salben und Cremes können weitere übliche Zusätze enthalten, wie z. B. Duftstoffe, Antioxidantien, Konservierungsmittel, Gelbildner, UV-Filter, Farbstoffe, Pigmente, Perlglanzmittel, ungefärbte Polymere sowie anorganische oder organische Füllstoffe.

Wenn die Präparate in Form eines Puders vorliegen, bestehen sie im wesentlichen aus einem mineralischen bzw. anorganischen oder organischen Füllstoff, wie zum Beispiel

15

Talkum, Kaolin, Stärke, Polyethylenpulver oder Polyamidpulver, sowie Hilfsstoffen wie Bindemitteln, Farbstoffen usw.

Solche Präparate können ebenfalls verschiedene in der Kosmetik übliche Hilfsstoffe enthalten, wie Duftstoffe, Antioxidantien, Konservierungsmittel usw.

Wenn es sich bei den erfindungsgemässen kosmetischen Präparaten und Zubereitungen um Nagellacke handelt, so bestehen sie im wesentlichen aus Nitrocellulose und einem natürlichen oder synthetischen Polymer in Form einer Lösung in einem Lösungsmittelsystem, wobei diese Lösung gegebenenfalls andere Hilfsstoffe, wie zum Beispiel Perlglanzmittel, enthält.

20

Bei dieser Ausführungsform liegt das gefärbte Polymer in einem Anteil zwischen zirka 0,1 und 5 Gew.-% vor.

25

Die erfindungsgemässen kosmetischen Präparate und Zubereitungen können auch zum Färben von Haaren verwendet werden, wobei sie in diesem Fall in Form von Shampoos, Cremes oder Gelen eingesetzt werden, die aus den in der Kosmetikindustrie üblichen Grundstoffen aufgebaut sind, und ein erfindungsgemässes Pigment enthalten.

30

Die Herstellung der erfindungsgemässen kosmetischen Präparate und Zubereitungen erfolgt auf übliche Weise, beispielsweise durch Vermischen oder Verrühren der Komponenten, gegebenenfalls unter Erwärmen, so dass die Mischungen schmelzen.

35

Die nachfolgenden Beispiele dienen zur Erläuterung der Erfindung. Die Temperaturen sind in Celsiusgraden angegeben, Teile sind Gewichtsteile, die Prozentangaben beziehen sich auf

Gewichtsprozente, sofern nicht anders vermerkt. Gewichtsteile stehen zu Volumenteilen im Verhältnis von Kilogramm zu Liter.

Beispiele

5 Beispiel 1

Ein 4x4 cm grosses flaches Glasstück wird als Zielmaterial in eine Vakuumkammer (BAK 600, Balzers AG) gelegt, worin verschiedene vorgelegte Stoffe wahlweise mit einer Elektronenkanone bzw. Joule-Aufheizung bedampft werden können. Zuerst wird bei einem Druck von $1,33 \cdot 10^{-2}$ Pa aus vorgelegtem Aluminium (Joule-Aufheizung) und Siliciumoxid (Joule-Aufheizung), deren Dampfstrahlen sich überlappen, mit einer Aufdampftrate von 0,2 nm/Sekunde eine Mischschicht aus metallischem Aluminium und SiO aufgebaut, dann wird darauf aus vorgelegtem Titandioxid eine TiO_2 -Schicht (Elektronenkanone) aufgedampft.

Die Schichtdicke der SiO/Al-Schicht und der TiO_2 -Schicht wird mit einem Mikroabtastgerät und die Stöchiometrie der SiO-Schicht durch ESCA bestimmt. Die Reflexionsfarbe (CIE-L*a*b*) bei Beleuchtung mit D₆₅-Normlicht wird unter einem Beobachtungswinkel von 10° und 45° gemessen. Die Schichtdicke der SiO/Al-Schicht und der TiO_2 -Schicht der gemäss Beispiel 1 erhaltenen Proben 1 und 2 sind in Tabelle 1 aufgeführt. Die Reflexionsfarbe der Proben 1 und 2 unter einem Beobachtungswinkel von 10° und 45° ist in Tabelle 2 angegeben.

Beispiel 2

Beispiel 1 wird wiederholt, jedoch werden anstatt Aluminium und Siliciumoxid Aluminium und Siliciumdioxid verdampft. Die Schichtdicke der SiO_2/Al -Schicht und der TiO_2 -Schicht der gemäss Beispiel 2 erhaltenen Probe 3 ist in Tabelle 1 aufgeführt. Die Reflexionsfarbe der Probe 3 unter einem Beobachtungswinkel von 10° und 45° ist in Tabelle 2 angegeben.

Beispiel 3

Beispiel 2 wird wiederholt, jedoch wird anstatt Titandioxid Siliciumdioxid verdampft und zusätzlich nach dem Siliciumdioxid Siliciumoxid verdampft. Die Schichtdicke der SiO_2/Al -Schicht, SiO_2 -Schicht und der SiO-Schicht der gemäss Beispiel 3 erhaltenen Probe 4 ist in Tabelle 1 aufgeführt. Die Reflexionsfarbe der Probe 4 unter einem Beobachtungswinkel von 10° und 45° ist in Tabelle 2 angegeben.

In den Beispielen 1 bis 3 wird die Verdampfung derart gesteuert, dass das Gewichtsverhältnis von Aluminium zu SiO bzw. SiO_2 etwa 50:50 Gew.-% beträgt.

Tabelle 1

Beispiel	Probe	Träger	1. Schicht	2. Schicht	3. Schicht
1	1	Glas	30 nm Al/SiO ₂	192 nm TiO ₂	-
1	2	Glas	28 nm Al/SiO ₂	192 nm TiO ₂	-
2	3	Glas	118 nm Al/SiO ₂	192 nm TiO ₂	-
3	4	Glas	118 nm Al/SiO ₂	330 nm SiO ₂	50 nm SiO ₂

Tabelle 2

5

Probe	Beobachtungswinkel [°]	L*	a	b	C*	h
1	10	75.4	-33.5	-17.2	37.6	207.2
1	45	69.8	-14.1	-29.2	32.5	244.3
2	10	62.7	-44.1	-23.1	49.8	207.6
2	45	55.8	-21.2	-36.5	42.2	239.9
3	10	99	-8.7	34.3	35.4	104.2
3	45	98	-13.5	27.4	30.6	116.3
4	10	82.7	-42.2	13.7	44.3	162
4	45	78	39.3	-7	39.9	349.9

Beispiel 4

Die Proben 2 und 3 werden 2 h unter Argon auf 650 °C erhitzt. Die Reflektionsfarbe der derart erhaltenen Proben 2' und 3' unter einem Beobachtungswinkel von 10° und 45° ist in Tabelle 3 angegeben.

10

Tabelle 3

Probe	Beobachtungswinkel [°]	L*	a	b	C*	h
2'	10	52.5	-22.6	-11.9	25.5	207.8
2'	45	50.1	-14	-20.1	24.5	235.2
3'	10	56.4	-33.3	11.6	35.3	160.8
3'	45	57.6	-38	-6.9	38.7	190.3

Patentansprüche

1. Plättchenförmiges Pigment, dessen Teilchen im allgemeinen eine Länge von 2 µm bis 5 mm, Breite von 2 µm bis 2 mm und Dicke von 20 nm bis 1,5 µm sowie ein Verhältnis Länge zu Dicke von mindestens 2 : 1 aufweisen, umfassend
 (a) eine Schicht, die durch Kalzinieren einer Schicht, die SiO₂ mit $0,03 \leq z \leq 2,0$ und ein Metall umfasst, erhalten wird.
2. Plättchenförmiges Pigment nach Anspruch 1, wobei die Schicht (a) den Kern des Pigments bildet.
3. Plättchenförmiges Pigment nach Anspruch 1 oder 2, umfassend
 (b1) eine SiO₂-Schicht,
 (a) eine Schicht, die durch Kalzinieren einer Schicht, die SiO₂ und ein Metall umfasst, erhalten wird, und
 (b2) eine SiO₂-Schicht, wobei $0,03 \leq z \leq 2,0$ ist.
4. Plättchenförmiges Pigment nach Anspruch 2 oder 3, umfassend
 (c1) eine Schicht aus einem Metalloxid mit hoher Brechzahl, insbesondere TiO₂,
 (b1) gegebenenfalls eine SiO₂-Schicht,
 (a) eine Schicht, die durch Kalzinieren einer Schicht, die SiO₂ und ein Metall umfasst, erhalten wird,
 (b2) gegebenenfalls eine SiO₂-Schicht, wobei $0,03 \leq z \leq 2,0$ ist, und
 (c2) eine Schicht aus einem Metalloxid mit hoher Brechzahl, insbesondere TiO₂.
5. Plättchenförmiges Pigment nach Anspruch 1 oder 2, umfassend
 (c1) eine Schicht aus einem Metalloxid mit hoher Brechzahl, insbesondere TiO₂,
 (a) eine Schicht, die durch Kalzinieren einer Schicht, die SiO₂ und ein Metall umfasst, erhalten wird, und
 (c2) eine Schicht aus einem Metalloxid mit hoher Brechzahl, insbesondere TiO₂, wobei $0,03 \leq z \leq 2,0$ ist.
6. Plättchenförmiges Pigment nach einem der Ansprüche 1 bis 5, wobei $0,03 \leq z \leq 0,90$ ist,

7. Plättchenförmiges Pigment nach einem der Ansprüche 1 bis 5, wobei $0,95 \leq z \leq 1,80$ ist.
- 5 8. Plättchenförmiges Pigment nach einem der Ansprüche 1 bis 5, wobei $z \geq 2$ ist.
9. Plättchenförmiges Pigment nach einem der Ansprüche 1 bis 9, wobei das Metall Aluminium ist.
- 10 10. Verfahren zur Herstellung eines Pigments nach einem der Ansprüche 1 bis 9, umfassend
 - a) das Aufdampfen einer Trennmittelschicht auf einen Träger,
 - b) anschliessend die gleichzeitige Vakuumverdampfung eines Metalls und von SiO_2 mit $0,03 \leq z \leq 2,0$ auf die Trennmittelschicht,
 - c) Lösen des Trennmittels in einem Lösungsmittel,
 - 15 d) Abtrennen des Produkts vom Lösungsmittel und
 - e) Kalzinieren des Produkts.
11. Verfahren nach Anspruch 10, wobei das Metalloxid SiO_2 mit $1,0 \leq z \leq 1,8$ ist.
- 20 12. Verfahren nach Anspruch 11, wobei in Schritt b) eine SiO_2 /Metall-Schicht mittels zwei getrennter Verdampfer aufgedampft wird, wobei der eine Verdampfer eine Beschickung, umfassend ein Gemisch aus Si und SiO_2 , SiO_2 sowie Gemische daraus, aufweist, wobei $1,0 \leq z \leq 1,8$ und der andere Verdampfer eine Beschickung aus Metall aufweist.
- 25 13. Plättchenförmiges Pigment, erhältlich nach dem Verfahren gemäss einem der Ansprüche 10 bis 12.
- 30 14. Verwendung eines Pigments nach einem der Ansprüche 1 bis 9 bzw. 13 in Farben, Textilien, Tintenstrahldruck, Kosmetika, Lacken, Kunststoffen, Druckfarben und in Glasuren für Keramiken und Gläser.

Zusammenfassung

5 Die vorliegende Erfindung betrifft plättchenförmige Pigmente, umfassend (a) eine Schicht, die durch Kalzinieren einer Schicht, die SiO_2 mit $0,03 \leq z \leq 2,0$ und ein Metall umfasst, erhalten wird, ein Verfahren zu deren Herstellung und deren Verwendung in Farben, Textilien, Tintenstrahldruck, Kosmetika, Lacken, Kunststoffen, Druckfarben und in Glasuren für Keramiken und Gläser. Durch das vorstehend genannte Verfahren sind plättchenförmige Pigmente mit hoher Planparallelität und definierter Dicke im Bereich von ± 10 , bevorzugt ± 5 % der durchschnittlichen Dicke verfügbar.

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☒ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.